

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 199 10 156 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 J 1/30**  
H 01 J 9/02

(21) Aktenzeichen: 199 10 156.6  
(22) Anmeldetag: 26. 2. 1999  
(43) Offenlegungstag: 7. 9. 2000

DE 199 10 156 A 1

(71) Anmelder:  
Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH, 14109 Berlin,  
DE

(72) Erfinder:  
Mertesacker, Bernd, 12165 Berlin, DE; Pietzak,  
Björn, Dipl.-Phys., 12689 Berlin, DE; Waiblinger,  
Markus, 10553 Berlin, DE; Weidinger, Alois, Prof.  
Dipl.-Phys. Dr., 14129 Berlin, DE

(56) Entgegenhaltungen:

US 58 57 882  
US 57 73 834  
US 54 62 467  
US 50 89 742  
EP 9 05 737 A1  
WO 94 28 569 A1

GEIS, M.W., u.a.: Comparison of electric field emission from nitrogen-doped, type Ib diamond, and boron-doped diamond. In: Appl.Phys.Lett., Vol. 68, No. 16, 1996, S. 2294-2296;  
DE HEER, Walt A., u.a.: A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. In: Science, Vol. 270, 1995, S. 1179, 1180;  
ZHU, W., u.a.: Electron field emission from ion-implanted diamond. In: Appl.Phys.Lett., Vol. 67, No. 8, 1995, S. 1157-1159;  
WANG, C., u.a.: Cold Field Emission from CVD Diamond Films Observed in Emission Electron Microscopy. In: Electronics Letters, Vol. 27, No. 16, 1991, S. 1459-1461;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Elektronenemitter und Verfahren zu dessen Herstellung

(57) Ein Elektronenemitter weist in einer auf einem Substrat angeordneten isolierenden Schicht leitende zylinderförmige und senkrecht zur Oberfläche dieser Schicht angeordnete Bereiche auf. Diese Bereiche sind über die gesamte Dicke dieser Schicht in dieser gerade geformt und parallel zueinander ausgerichtet als homogen leitende Kanäle ausgebildet. Das Verfahren zur Herstellung eines solchen Elektronenemitters sieht vor, daß zunächst auf einem Substrat eine isolierende Schicht mit einer Dicke zwischen 40 nm und 1000 nm aufgebracht wird und anschließend diese Schicht senkrecht zu ihrer Oberfläche mit energiereichen schweren Ionen homogen bestrahlt wird, wobei die Ionen eine solche Energie aufweisen, die eine für eine Umstrukturierung der isolierenden Schicht hinreichend hohe Energiedeposition über die gesamte Dicke dieser Schicht gewährleistet, und die Ionen eine Dosis aufweisen, bei der der mittlere Abstand der statistisch in die isolierende Schicht einschlagenden Ionen zwischen 20 nm und 1000 nm liegt.

DE 199 10 156 A 1

# Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Elektronenemitter, aufweisend in einer auf einem Substrat angeordneten isolierenden Schicht leitende zylinderförmige und senkrecht zur Oberfläche dieser Schicht angeordnete Bereiche, und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Über einen Elektronenemitter für Flachbildschirme aus Kohlenstoff-Nanoröhren wird in SCIENCE, VOL. 270, 17. NOVEMBER 1995, pp. 1179-1180 berichtet. Es konnten einige zehntausend Nanoröhren auf einer leitfähigen PTFE (Polytetrafluorethylen)-Unterlage nebeneinander auf diesem Substrat angeordnet werden. Es entstand ein großflächiger Film von meistens senkrecht zur Oberfläche des Trägermaterials orientierten Nanoröhren, wobei der Durchmesser der Röhren ca.  $10 \pm 5$  nm und ihre Länge ca. 1 µm betrug. Die mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren wurden mittels eines hochintensiven Kohlenstoff-Bogens in He-Atmosphäre erzeugt, anschließend extrahiert und mittels Ultraschall in Äthanol dispergiert. Die Flüssigkeit der erhaltenen Nanoröhren-Suspension wurde mittels eines keramischen Filters entfernt, wobei sich ein Film auf der Oberfläche des Filters bildete, der abschließend gegen die PTFE-Folie gepreßt wird und dort haften bleibt. Aufgrund des Herstellungsverfahrens sind aber nicht alle Nanoröhren senkrecht auf dem Substrat angeordnet, was zu einer nicht homogenen Emission führt, die Instabilitäten der elektronenemittierenden Schicht nach sich zieht.

In Chemical Physics Letters, 299 (1999), 97-102 wird über das direkte Aufwachsen von ausgerichteten offenen Nanoröhren mittels CVD (Chemical Vapour Deposition, Chemische Dampfabcheidung) berichtet. Das relativ aufwendige Verfahren ermöglicht die Herstellung von getrennten mehrheitlich senkrecht angeordneten Nanoröhren. Jedoch konnte auch hier wegen der noch vorhandenen inhomogenen Ausrichtung dieser Nanoröhren keine wesentliche Verbesserung der Stabilität der elektronenemittierenden Schicht erreicht werden. Außerdem sind die gemäß dem erst- und zweitgenannten Verfahren hergestellten und nur diese Nanoröhren enthaltenden Schichten mechanisch instabil, was wiederum auch elektrische Instabilitäten nach sich zieht.

In EP 0 609 532 wird ein Elektronenemitter beschrieben, bei dem die Elektronen emittierende Schicht eine hydrierte Schicht von Diamant oder diamantartigem Kohlenstoffmaterial ist. Diese Schicht weist gezielt eingebrachte elektrisch und/oder elektronische aktive Defekte auf. Die Defekte sind in der hydrierten Schicht beabstandet zur Oberfläche der Schicht oder auch als ausgerichtete Filamente mit einem Winkel zur Oberfläche der hydrierten Schicht von 45° bis 90° angeordnet. Als Defekte werden beispielsweise Leerstellen, Störstellen, Zwischengitterplätze angegeben. Die Erzeugung derartiger Defekte kann während des Wachstums der Schicht erfolgen aber auch nachträglich durch Ionenimplantation. Hierbei wird die Bindungsstruktur im Kristallgitter geändert, wodurch leitende Defekte gebildet werden.

In der Broschüre "VDI Technologiezentrum Physikalische Technologien/Technologiefrüherkennung/Ergebnisse des Expertenworkshops "Nanoröhren" 2. Juli 1998/Zukünftige Technologien Band 27, S. 82 ff. wird neben der bereits erwähnten Abscheidung von Kohlenstoff mittels Vakuumbogen auch die Laser-Arc-Beschichtung beschrieben. Auch dieses Verfahren liefert nicht vollständig homogene Schichten, was wiederum Instabilitäten nach sich zieht. In dieser Veröffentlichung wird auch die Überlegung ausgeführt, daß ein optimaler Schichtaufbau aus senkrecht zur Oberfläche orientierten, graphitischen (und dementsprechend leitfähigen) Nanozylindern bestehen könnte, die in eine diamant-

ähnliche (und dementsprechend dielektrische) Matrix eingebettet sind. Mit den bisher dem Stand der Technik nach bekannten Verfahren läßt sich diese optimale Struktur aber nicht realisieren.

Deshalb ist es Aufgabe der Erfindung, einen mechanisch und elektrisch homogenen und stabilen Elektronenemitter anzugeben, der in einer auf einem Substrat angeordneten isolierenden Schicht leitende zylinderförmige und senkrecht zur Oberfläche dieser Schicht angeordnete Bereiche aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Elektronenemitters.

Die Aufgabe wird durch einen Elektronenemitter der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß erfindungsgemäß die zylinderförmigen leitenden Bereiche über die gesamte Dicke dieser Schicht in dieser gerade geförmt und parallel zueinander ausgerichtet als homogen leitende Kanäle ausgebildet sind.

In Ausführungsformen der Erfindung ist vorgesehen, daß die isolierende Schicht eine diamantartige Kohlenstoff-Schicht oder eine Schicht aus kubischem Bornitrid ist. Vorzugsweise ist die diamantartige Kohlenstoff-Schicht, in die die homogen leitenden Kanäle eingebettet sind, 100 nm dick.

Die Ausbildung der zylinderförmigen leitenden Bereiche als homogen leitende Kanäle, die parallel zueinander und senkrecht zur Oberfläche der isolierenden Schicht ausgebildet und in dieser eingebettet sind, machen sie mechanisch und elektrisch stabil, so daß eine homogene und stabile Emission dieser Schicht gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des beschriebenen Elektronenemitters sieht vor, daß zunächst auf einem Substrat eine isolierende Schicht mit einer Dicke zwischen 40 nm und 1000 nm aufgebracht wird, anschließend diese Schicht senkrecht zu ihrer Oberfläche mit energiereichen schweren Ionen homogen bestrahlt wird, wobei die Ionen eine solche Energie aufweisen, die eine für eine Umstrukturierung der isolierenden Schicht hinreichend hohe Energiedeposition über die gesamte Dicke dieser Schicht gewährleistet, und die Ionen eine Dosis aufweisen, bei der der mittlere Abstand der statistisch in die isolierende Schicht einschlagender Ionen zwischen 20 nm und 1000 nm liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet erstmals die Erzeugung von Nanodrähten, d. h. von dünnen, elektrisch leitenden Kanälen (Ionen Spuren) in einer isolierenden Schicht über die gesamte Dicke dieser Schicht. Die Enden dieser Kanäle wirken als dünne Spitzen, an denen es bei Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer starken Überhöhung der Feldstärke kommt. Die erzeugten Nanodrähte sind gerade und parallel zueinander ausgebildet und senkrecht zum Substrat angeordnet, was eine gute elektrische Homogenität und geringe Abweichungen in den Emissionseigenschaften garantiert. Die Stabilität des mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Elektronenemitters wird durch die Einbettung der Nanodrähte in eine sehr stabile isolierende Kristallstruktur gewährleistet. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Erzeugung von leitenden Kanälen annähernd gleichen Durchmessers und gleicher Struktur, wodurch wiederum die gleichmäßige Emission unterstützt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist beispielsweise geeignet, stabile, großflächige Feldemissionskathoden für Flachbildschirme herzustellen.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden als energiereiche schwere Ionen Xe-Ionen mit einer Energie von 240 MeV und einer Dosis von  $5 \times 10^{11}$  Teilchen/cm<sup>2</sup> verwendet.

In einer anderen Ausführungsform ist vorgesehen, als iso-

lierende Schicht eine diamantartige Kohlenstoff-Schicht zu verwenden. Der Beschuß der diamantartigen Kohlenstoff-Schicht mit energiereichen schweren Ionen bewirkt aufgrund der lokalen Energiedeposition entlang ihrer Spur über die gesamte Dicke dieser Schicht eine Umordnung der Kohlenstoff-Atome. Hierbei erfolgt eine Umwandlung der isolierenden, diamantartigen  $sp^3$ - in die elektrisch leitende, graphitartige  $sp^2$ -Bindung. Die Ionen selbst werden erst im Substrat gestoppt.

Wenn wie in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung vorgesehen als isolierende Schicht eine Schicht aus kubischem Bornitrid verwendet wird, so ändert sich beim Beschuß mit schweren Ionen die Stöchiometrie entlang der Ionenspur, was auch für andere zusammengesetzte Materialien der Fall ist, und letztendlich zur Änderung der Leitfähigkeit in diesem Kanal führt.

In einer Ausführungsform wird die diamantartige Kohlenstoff-Schicht mittels Ionendeposition auf einem dotierten Silizium-Substrat aufgebracht. Weiterhin ist vorgesehen, daß die diamantartige Kohlenstoff-Schicht vorzugsweise in einer Dicke von 100 nm aufgebracht wird.

Die Erfindung wird in folgendem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Auf ein 0,3 mm dickes dotiertes Si-Substrat wird mittels direkter Deposition von C-Ionen in einem Energieintervall von 50 eV bis 400 eV bei Raumtemperatur eine 100 nm dicke diamantartige Kohlenstoff-Schicht aufgebracht. Das Substrat sollte mindestens teilweise für die Elektrodenzuführung geeignet sein bzw. kann auch bereits die Ansteuer-elektronik enthalten. Anschließend wird die diamantartige Kohlenstoff-Schicht mit Xe-Ionen beschossen, die eine Energie von 240 MeV und eine Dosis von  $5 \times 10^{16}$  Teilchen/cm<sup>2</sup> aufweisen. Die Einschläge der Xe-Ionen erfolgen statistisch und sind homogen über die gesamte bestrahlte Fläche verteilt. Die gewünschte Größe der bestrahlten Fläche kann durch einen entsprechend gewählten Querschnitt des Ionenstrahls und/oder durch Abscannen der zu bestrahlenden Fläche erreicht werden. Die Energie der Ionen wurde so ausgewählt, daß der Energieverlust über die gesamte Dicke der diamantartigen Kohlenstoff-Schicht realisierbar ist. In diesem Ausführungsbeispiel deponieren die Xe-Ionen ca. 20 keV/nm, wodurch in der Ionenspur die Kohlenstoffatome ungeordnet werden und die isolierende, diamantartige  $sp^3$ -Bindung in die elektrisch leitende, graphitartige  $sp^2$ -Bindung umgewandelt wird. Somit entstehen in der isolierenden diamantartigen Kohlenstoff-Schicht leitende Nanodrähte, die senkrecht zur Oberfläche der sie umgebenden diamantartigen Kohlenstoff-Matrix ausgerichtet sind.

#### Patentansprüche

1. Elektronenemitter, aufweisend in einer auf einem Substrat angeordneten isolierenden Schicht leitende zylinderförmige und senkrecht zur Oberfläche dieser Schicht angeordnete Bereiche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zylinderförmigen leitenden Bereiche über die gesamte Dicke dieser Schicht in dieser gerade gestreckt und parallel zueinander ausgerichtet als homogen leitende Kanäle ausgebildet sind.
2. Elektronenemitter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die isolierende Schicht, in die die homogen leitenden Kanäle eingebettet sind, eine diamantartige Kohlenstoff-Schicht ist.
3. Elektronenemitter nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der diamantartigen Kohlenstoff-Schicht 100 nm beträgt.
4. Elektronenemitter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die isolierende Schicht, in die die

homogen leitenden Kanäle eingebettet sind, eine Schicht aus kubischem Bornitrid (BN) ist.

5. Elektronenemitter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Silizium gebildet ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Elektronenemitters gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst auf einem Substrat eine isolierende Schicht mit einer Dicke zwischen 40 nm und 1000 nm aufgebracht wird,

anschließend diese Schicht senkrecht zu ihrer Oberfläche mit energiereichen schweren Ionen homogen bestrahlt wird, wobei die Ionen eine solche Energie aufweisen, die eine für eine Umstrukturierung der isolierenden Schicht hinreichend hohe Energiedeposition über die gesamte Dicke dieser Schicht gewährleistet, und die Ionen eine Dosis aufweisen, bei der der mittlere Abstand der statistisch in die isolierende Schicht einschlagenden Ionen zwischen 20 nm und 1000 nm liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als energiereiche schwere Ionen Xe-Ionen mit einer Energie von 240 MeV und einer Dosis von  $5 \times 10^{16}$  Teilchen/cm<sup>2</sup> verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die isolierende Schicht diamantartiger Kohlenstoff verwendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die isolierende Schicht kubisches Bornitrid verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die diamantartige Kohlenstoff-Schicht mittels Ionendeposition auf einem dotierten Silizium-Substrat aufgebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die diamantartige Kohlenstoff-Schicht in einer Dicke von 100 nm aufgebracht wird.

- Leerseite -